

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-059332

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

C04B 35/52

C01B 31/04

C30B 15/10

C30B 29/06

(21)Application number : 2002-216054

(71)Applicant : TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 25.07.2002

(72)Inventor : MIKI SOUKAN  
YONEMOTO YOSHINORI  
KUNIMOTO EIJI

(54) GRAPHITE MATERIAL FOR PULLING SINGLE CRYSTAL, AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graphite material for pulling a single crystal in which the occurrence of breakage and cracks is prevented caused by difference in thermal expansion between the graphite material and silicon carbide and which is not converted into silicon carbide, and a its production method.

SOLUTION: The graphite material for pulling the silicon single crystal is used for pulling the single crystal, and satisfies following physical properties (A) and (B). (A): The cumulative pore volume is 50-100 mm<sup>3</sup>/g, and (B): the coefficient of the thermal expansion in a range of room temperature to 1,000° C is 3.4-4.0(× 10<sup>-6</sup>/° C).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59332

(P2004-59332A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C04B 35/52</b>	C04B 35/54 A	4G077
<b>C01B 31/04</b>	C01B 31/04 101A	4G132
<b>C30B 15/10</b>	C30B 15/10	4G146
<b>C30B 29/06</b>	C30B 29/06 502B	
	C30B 29/06 502C	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-216054 (P2002-216054)	(71) 出願人	000222842
(22) 出願日	平成14年7月25日 (2002. 7. 25)		東洋炭素株式会社
			大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
		(72) 発明者	三木 相煥
			大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内
		(72) 発明者	米本 善則
			香川県三豊郡詫間町大字松崎2791 東洋炭素株式会社内
		(72) 発明者	園本 英治
			香川県三豊郡大野原町大字中姫2181の2 東洋炭素株式会社内
		Fターム (参考)	4G077 AA02 BA04 CF10 EG01 EG25 HA12 PD01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶引き上げ用黒鉛材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】炭化珪素との熱膨張差によって生じる割れやクラックを防止することができ、なおかつ炭化珪素化を抑制できる単結晶引き上げ用黒鉛材料及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】単結晶の引き上げに使用され、下記(A)、(B)の物理特性を満たすことを特徴とする単結晶引き上げ用黒鉛材料。

(A) 累積気孔容積が $50 \sim 100 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であること。

(B) 室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $3.0 \sim 4.0 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ であること。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単結晶の引き上げに使用され、下記 (A)、(B) の物理特性を満たすことを特徴とする単結晶引き上げ用黒鉛材料。

(A) 累積気孔容積が  $50 \sim 100 \text{ mm}^3 / \text{g}$  であること。

(B) 室温  $\sim 1000^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $3.0 \sim 4.0 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$  であること。

## 【請求項 2】

コークス 50 重量部以上と黒鉛粉末 50 重量部以下を配合した炭素質骨材に粘結材を添加、混練した後に粉碎、分級、成形後、常法により焼成、黒鉛化、高純度化することを特徴とする単結晶引き上げ用黒鉛材料の製造方法。

## 【請求項 3】

前記コークスの室温  $\sim 1000^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $1.5 \sim 3.5 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の単結晶引き上げ用黒鉛材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は単結晶引き上げ用黒鉛材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体の集積回路に使用される半導体チップは年々高集積化が進み、半導体チップの基板となるシリコンウエーハも大量生産、大型化が進んでいる。シリコンウエーハは、通常、チョクラスキー法によるシリコン単結晶引き上げ装置で引き上げられたシリコン単結晶インゴットを薄板状に切断することによって得られる。

## 【0003】

シリコン単結晶引き上げ装置の模式図を図 1 に示す。黒鉛ルツボ 8 の内側に収納した石英ルツボ 4 に、図示しない多結晶シリコン塊を充填し、不活性ガス雰囲気中、黒鉛ルツボ 8 を囲繞する黒鉛ヒーター 7 でシリコンの融点 ( $1420^\circ\text{C}$ ) 以上に抵抗加熱して熔融した多結晶シリコン 5 融液面に、先端に単結晶シリコン 2 を取り付けたシードチャック 1 を接触させ、回転させながらシリコン単結晶インゴット 3 を引き上げる構造になっている。

## 【0004】

シリコン単結晶引き上げ装置を構成する部品としては、前述した黒鉛ルツボ 8、黒鉛ヒーター 7 の他にもインナーシールド 11、ローアリング 9、アッパーリング 12、スピルトレー 15 等があり、これらも黒鉛材料で構成されている。

## 【0005】

ところが、上記黒鉛材料をシリコン単結晶引き上げ部品として使用すると下記の問題がある。

## 【0006】

すなわち、(イ) 黒鉛部品はシリコン単結晶を引き上げる際に発生する一酸化珪素ガスや石英ルツボと反応し、表層部分が炭化珪素に変化する。表層部分が炭化珪素に変化すると、体積が膨張して黒鉛部品中に内部応力が発生し、黒鉛部品が破壊する原因となる。

## 【0007】

(ロ) 黒鉛部品と炭化珪素とは熱膨張係数に差がある。すなわち、黒鉛の熱膨張係数が  $4.5 \sim 6.0 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$  であるのに対し、炭化珪素のそれは約  $4.0 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$  であるので、この差によって熱応力が発生し黒鉛部品にクラックや割れが発生する原因となる。

## 【0008】

(ハ) 黒鉛ルツボ 8 としては、通常 2 分割または 3 分割された物が使用されており、石英ルツボ 4 との熱膨張係数が大きく異なるため (石英ルツボ 4 の熱膨張係数は  $0.5 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ )、単結晶引き上げ後の冷却によって外側に大きく開き、黒鉛ルツボ 8 に

10

20

30

40

50

大きな応力が発生する等の問題がある。

【0009】

(二) 黒鉛ルツボ8は、昇温中あるいは引き上げ時に一酸化珪素ガスや石英ルツボ4と反応して消耗し、機械的強度が低下する。このような状況下において何らかの要因で機械的な応力を受けると黒鉛ルツボが破壊することがある。

【0010】

近年では、直径が8インチ、12インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶インゴットの引き上げが主流になってきており、これに伴いシリコン単結晶引き上げ装置も大型化されてきている。したがって、熱の浪費も大きくなりやすく、省エネルギー対策の面、作業時間の短縮の観点から、所定の温度まで急速に昇温した場合、これに耐えうる黒鉛材料が求められている。

【0011】

出願人は上述した問題点を解決するために、熱膨張係数と熱伝導率を適正化した黒鉛材料をシリコン単結晶の引き上げ部品として使用すると上述した問題点が解決できることを特開2000-351670公報で提案した。確かに、従来の黒鉛材料に比較すれば黒鉛部品のクラックや割れの防止、長寿命化という点では若干の効果は認められるものの不十分であり、しかも黒鉛部品の表層部分の炭化珪素化を抑制できないという問題が依然として残されていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、本発明は、炭化珪素との熱膨張差によって生じる割れやクラックを防止でき、かつ炭化珪素化を抑制できる単結晶引き上げ用黒鉛材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を加えた結果、黒鉛材料の気孔容積を調節することによって一酸化珪素ガスやシリコン蒸気、シリコン融液等が黒鉛部品内部に侵入する絶対量を低減でき黒鉛部品の炭化珪素化を抑制できるという知見を得た。また、炭化珪素との熱膨張差による熱応力が発生しにくい熱的特性及び化学的特性を有する炭素質骨材を選択して使用することにより上記課題を解決できるという知見を得て本発明を完成するに至ったものである。

【0014】

すなわち、本発明の請求項1に係る発明は、単結晶の引き上げに使用され、下記(A)～(B)の物理特性を満たすことを特徴とする単結晶引き上げ用黒鉛材料を要旨とする。

(A) 累積気孔容積が $50 \sim 100 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であること。

(B) 室温から $1000^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $3.0 \sim 4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であること。

【0015】

通常、黒鉛材料は微細な気孔(開気孔と閉気孔)とを併せてもっており、累積気孔容積は黒鉛材料の緻密度を示す1つの指標となる。したがって、本発明ではシリコン単結晶を製造する際に発生する一酸化珪素ガス、シリコン蒸気、シリコン融液が黒鉛材料の表面から気孔奥深部にまで侵入しないように黒鉛材料中の累積気孔容積を適正化したものである。累積気孔容積が $50 \text{ mm}^3 / \text{g}$ よりも少ないと、一酸化珪素ガス、シリコン蒸気、シリコン融液の侵入は防止できるものの、黒鉛ルツボとその内部に収納される石英ルツボの接触面積が増加するので炭化珪素化反応よりも黒鉛ルツボと石英との反応の方が進みやすくなり、その結果石英ルツボと黒鉛ルツボが反応・固着しやすくなるため好ましくない。また、累積気孔容積が $100 \text{ mm}^3 / \text{g}$ よりも多くなると、シリコン蒸気、シリコン融液が黒鉛部品の開気孔から黒鉛部品深奥部にまで侵入し炭化珪素化を引き起こす原因となるので好ましくない。累積気孔容積は、 $50 \sim 80 \text{ mm}^3 / \text{g}$ の範囲とすることがさらに好ましい。累積気孔容積を上記範囲に調節するためには、黒鉛材料を製造する際の含浸・焼成工

10

20

30

40

50

程でピッチ、フェノール樹脂等の含浸を繰り返す方法や成形時の圧力を通常よりも若干高めにする方法等が例示できる。

【0016】

黒鉛材料の熱膨張係数については、室温～1000℃までの熱膨張係数が $3.0 \sim 4.0$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) の範囲とする必要がある。熱膨張係数が $3.0$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) よりも小さい場合や $4.0$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) よりも大きい場合は、シリコン単結晶の引き上げに使用時に炭化珪素との熱膨張差に起因する熱応力が発生して黒鉛部品に割れやクラックが生じる。黒鉛材料の熱膨張係数を上記所定の範囲内のものとするためには、炭素質骨材の一成分である室温～100℃における熱膨張係数が $1.5 \sim 3.5$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) のコークスを選択することによって黒鉛材料の上記熱膨張係数を $3.0 \sim 4.0$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) とすることができる。

10

【0017】

本発明の請求項1に係る発明では、炭素質骨材成分である特定の種類のコークスを使用して熱膨張係数を制御するので黒鉛部品が炭化珪素化されても熱膨張差に起因する熱応力を緩和することができ、もう一方の炭素質骨材成分である黒鉛粉末を添加することによって炭化珪素化を抑制できるという機能を付与したものである。さらに、累積気孔容積をある一定の範囲に制御したので、一酸化ケイ素ガス、シリコン蒸気、シリコン融液の侵入を抑制できるのである。

【0018】

また、黒鉛部品の炭化珪素化を抑制するために、炭素質骨材のもう一方の成分である黒鉛粉末として炭化珪素化しにくい黒鉛粉末を選択する。具体的には、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等の黒鉛化度が高い黒鉛粉末を選択することが好ましく、 $n$ -ブタノールを用いる方法(JIS R 7222)で測定した真密度が $2.1 \text{ Mg/m}^3$  以上、さらに好ましくは $2.15 \text{ Mg/m}^3$  以上の黒鉛粉末を使用することによって黒鉛部品の炭化珪素化を抑制できる。

20

【0019】

本発明では、炭素質骨材の1成分である特定の種類のコークスを使用して熱膨張係数を制御して黒鉛部品が炭化珪素化されても熱膨張差に起因する熱応力を緩和することができ、炭素質骨材の残りの1成分である黒鉛粉末によって炭化珪素化を抑制できるという機能を付与したものである。さらに、累積気孔容積をある一定の範囲に制御したので、一酸化珪素ガス、シリコン蒸気、シリコン融液の侵入を抑制できるのである。

30

【0020】

次に、本発明の請求項2に係る単結晶引き上げ用黒鉛材料の製造方法を具体的に説明する。炭素質骨材となるコークスと黒鉛粉末について説明する。

【0021】

本発明で使用するコークスとしては、請求項1で述べたように100℃における熱膨張係数が $1.5 \sim 3.5$  ( $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) のコークスであれば、その種類は特に限定されるものではなく、例えば、石油系もしくは石炭系の生コークスまたはか焼コークスが例示できる。具体的にいえば、生石油コークス、か焼石油コークス、生石炭コークス、か焼石炭コークス等が例示でき、これらの1種類あるいは2種類以上を選択して使用することができる。

40

【0022】

前述したコークスは、平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも小さいものを使用すると、粘結材(バインダー)と混練時に粘結材が多量に必要となり、焼成時に材料が割れる危険性があるので好ましくない。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ よりも大きいものを使用すると、材料がポーラスとなりがさ密度が低下する傾向になるので好ましくない。平均粒子径は $3 \sim 18 \mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

【0023】

また、骨材のもう一成分となる黒鉛粉末は前述したように、できるだけ真密度が高い黒鉛粉末を選択することが好ましく、 $n$ -ブタノールを用いる方法(JIS R 7222)

50

で測定した真密度が $2.10 \text{ Mg/m}^3$ 以上、さらに好ましくは $2.15 \text{ Mg/m}^3$ 以上の黒鉛粉末を使用することがさらに好ましい。具体的にいえば、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛や、膨張黒鉛、熱分解炭素、キッシュ黒鉛等の人造黒鉛粉末が例示できる。これら黒鉛粉末は1種類あるいは2種類以上を選択して組み合わせることも可能である。

#### 【0024】

前記黒鉛粉末は、平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも小さい黒鉛粉末を使用すると、コークスの場合と同様に、混練時に粘結材（バインダー）が多量に必要となり、材料が割れる危険性が出るので好ましくない。平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ よりも大きいものを使用すると材料がポーラスとなりかさ密度が低下する傾向となるので好ましくない。平均粒子径は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

10

#### 【0025】

次に、上記コークスと黒鉛粉末を配合する。配合条件としては、コークス粉末と黒鉛粉末の配合比率がコークス50重量部以上、黒鉛粉末50重量部以下として全体で100重量部となるように配合条件を設定することが好ましい。コークス粉末の配合比率が50重量部よりも少ないと目的とする黒鉛材料の強度が低下したり、黒鉛材料と炭化珪素との熱膨張差が大きくなったり、黒鉛材料の炭化珪素化を防止できなくなるので好ましくない。したがって、コークス65～95重量部と黒鉛粉末5～35重量部を配合することがさらに好ましい。

20

#### 【0026】

上記炭素質骨材に粘結材を添加し混練する。粘結材の種類は特に限定されるものでなく通常知られているものが使用でき、例えばコールタール、コールタールピッチ、フェノール樹脂等の合成樹脂が例示できる。粘結材の添加量は炭素質骨材100重量部に対して60～130重量部添加することが好ましく、粘結材が60重量部よりも少ないと炭素質骨材と結合材との結合力が不足して成形性が悪化したり、最終黒鉛材料の機械的強度等の機械的特性が低下するため好ましくない。また、粘結材が130重量部を超えると焼成時に割れ等を生じる場合があるので好ましくない。したがって、炭素質骨材に対する粘結材の割合は70～120重量部とすることがさらに好ましい。炭素質骨材と粘結材はミキサ、ニーダー等の装置を用いて $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で1～10時間混練し、その後冷却して混練物を得る。

30

#### 【0027】

混練物は剪断式、衝撃式、摩砕式等の粉碎機で粉碎し、分級して成形用粉末とする。このとき、成形用粉末の平均粒子径は $20 \mu\text{m}$ よりも大きく最大粒子径の $1/2$ 以下に粉碎することが好ましい。成形用粉末の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ よりも小さいと、前工程で付与した粘結材が炭素質骨材から剥がれ落ちてしまう場合があるので好ましくなく、また最大粒子径の $1/2$ よりも大きいと部分的に大きな開気孔が発生することがあるので好ましくない。したがって、成形用粉末の平均粒子径は $25 \sim 100 \mu\text{m}$ に調節することが累積気孔容積を上記範囲に制御する上でさらに好ましい。

#### 【0028】

上記成形用粉末を押出し成形、冷間静水圧成形等の手段で成形する。成形圧力は通常良く知られている範囲の圧力でよく、最終的な黒鉛材料の累積気孔容積が $50 \sim 100 \text{ mm}^3/\text{g}$ となるように調節すれば良く、例えば $50 \sim 200 \text{ MPa}$ で成形する。なお、最終的な黒鉛材料の物理特性（特に熱膨張係数）の異方比を1.1以下にするためには冷間静水圧成形することがさらに好ましい。

40

#### 【0029】

上述した方法で得られた成形体を常法により約 $1000^\circ\text{C}$ で焼成、ピッチ含浸、焼成・炭化を繰り返した後、アチエソン炉あるいは誘導加熱炉等で約 $3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化し、累積気孔容積が $50 \sim 100 \text{ mm}^3/\text{g}$ の黒鉛材料を得る。

#### 【0030】

50

なお、上記黒鉛材料を公知の方法、例えば特許第2124702号の手段により塩素、ハロゲン含有ガスを用いて黒鉛材料中に含まれる灰分等の含有量を5ppm以下にしておくことが好ましい。

#### 【0031】

##### 【発明の作用】

本発明では、黒鉛材料の累積気孔容積を調節することにより一酸化ケイ素ガス、シリコン蒸気、シリコン融液が黒鉛部品深奥部へ侵入することを抑制できる。また、炭素質骨材中の一成分であるコークスにより熱膨張係数を調節したので炭化珪素と黒鉛材料との熱膨張差が小さくなり熱応力が発生しにくくなる。さらに、炭素質骨材中に黒鉛粉末を含有させることにより熱伝導率を向上できるだけでなく炭化珪素化し難く、全体として黒鉛部品の長寿命化に繋がると作用があると考えられる。

##### 【実施例】

#### 【0032】

本発明を以下に実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0033】

##### （実施例1）

室温～100℃における熱膨張係数が $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ で、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の市販の石油コークス90重量部に、真密度が $2.14 \text{ Mg} / \text{m}^3$ で平均粒子径が $25 \mu\text{m}$ の市販の人造黒鉛粉末10重量部を配合して全体を100重量部とした。この配合物100重量部にコールタールピッチ77重量部を添加し、250℃に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物をニーダーから取り出し、室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して100MPaで冷間静水圧成形し、寸法が $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$ の円柱状の炭素質生成形体を得た。この炭素質生成形体を1000℃に昇温して焼成した。その後、コールタールピッチを上記焼成体に含浸し、炭化を繰り返した後、アチエソン炉で3000℃で黒鉛化して黒鉛成形体を得た。

#### 【0034】

##### （実施例2）

室温～100℃における熱膨張係数が $3.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ で、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の市販の石油コークス80重量部に、真密度が $2.10 \text{ Mg} / \text{m}^3$ で平均粒子径が $25 \mu\text{m}$ の市販の人造黒鉛粉末20重量部を配合して全体を100重量部とした。この配合物100重量部にコールタールピッチ77重量部を添加し、250℃に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が $70 \mu\text{m}$ となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して100MPaで冷間静水圧成形し、 $\phi 700 \times 500 \text{ (mm)}$ の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例1と同様の操作を施して黒鉛成形体を得た。

#### 【0035】

##### （実施例3）

室温～100℃における熱膨張係数が $1.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ で、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の市販の石油コークス70重量部に、真密度が $2.12 \text{ Mg} / \text{m}^3$ で平均粒子径が $25 \mu\text{m}$ の市販の人造黒鉛粉末30重量部を配合して全体を100重量部とした。この配合物100重量部にコールタールピッチ77重量部を添加し、250℃に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が $60 \mu\text{m}$ となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して100MPaで静水圧成形し、寸法が $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$ の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例1と同様の操作を施して黒鉛成形体を得た。

#### 【0036】

##### （実施例4）

室温～200℃における熱膨張係数が $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ で、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の市

販の石油コークス 55 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $20 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 40 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコークス 85 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $40 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、寸法が  $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例 1 と同様の操作で黒鉛成形体を得た。

【0037】

(比較例 1)

室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の市販の石油コークス 40 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 60 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコークス 77 重量部を添加し  $250^\circ\text{C}$  に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、 $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例 1 と同様の操作を施し黒鉛成形体を得た。

【0038】

(比較例 2)

室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $1.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の市販の石油コークス 80 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 20 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコークス 77 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  のニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、 $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例 1 と同様の操作を施し黒鉛成形体を得た。

【0039】

(比較例 3)

室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $3.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の市販の石油コークス 80 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 20 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコークス 77 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  のニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、 $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例 1 と同様の操作を施し黒鉛成形体を得た。

【0040】

(比較例 4)

室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の市販の石油コークス 80 重量部に、真密度が  $2.05 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 20 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコークス 77 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  のニーダーで混練を行った。この混練物を室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、 $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。以下は実施例 1 と同様の操作を施し黒鉛成形体を得た。

【0041】

(比較例 5)

室温  $\sim 100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  で、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の

10

20

30

40

50



市販の石油コークス 90 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 10 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコールタールピッチ 77 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物をニーダーから取り出し、室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $50 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $60 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、寸法が  $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。この炭素質生成形体を  $1000^\circ\text{C}$  に昇温して焼成した。その後、コールタールピッチを上記焼成体中含浸し、炭化を繰り返した後、アチェソン炉で  $3000^\circ\text{C}$  で黒鉛化して黒鉛成形体を得た。

【0042】

(比較例 6)

室温～ $100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数が  $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  で、平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  の市販の石油コークス 90 重量部に、真密度が  $2.14 \text{ Mg/m}^3$  で平均粒子径が  $25 \mu\text{m}$  の市販の人造黒鉛粉末 10 重量部を配合して全体を 100 重量部とした。この配合物 100 重量部にコールタールピッチ 77 重量部を添加し、 $250^\circ\text{C}$  に加熱したニーダーで混練を行った。この混練物をニーダーから取り出し、室温まで冷却後、衝撃式粉砕機で粉砕した。この中から平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  となるように分級した分級粉をラバーバッグに充填して  $100 \text{ MPa}$  で冷間静水圧成形し、寸法が  $\phi 700 \times 500 \text{ mm}$  の円柱状の炭素質生成形体を得た。この炭素質生成形体を  $1000^\circ\text{C}$  に昇温して焼成した。その後、コールタールピッチを上記焼成体中含浸し、炭化を繰り返した後、アチェソン炉で  $3000^\circ\text{C}$  で黒鉛化して黒鉛成形体を得た。

【0043】

上記実施例 1～4 と、比較例 1～6 の黒鉛成形体から物理特性測定用に下記の寸法の試料を切り出して、かさ密度、熱膨張係数（室温～ $1000^\circ\text{C}$ ）、累積気孔容積、熱伝導率、熱膨張係数の異方比、灰分含有量を測定した。なお、各物理特性の測定方法は下記の方法でおこなった。

(a) かさ密度は寸法と重量から算出した。

(b) 熱膨張係数は理学電機社製の熱機械分析装置 (TMA8310) で標準試料として石英を用い、 $\phi 5 \times 15 \text{ (mm)}$  の試料との相対熱膨張を測定し、室温～ $1000^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数を測定した。

(c) 累積気孔容積は、 $\phi 10 \times 30 \text{ mm}$  の試料を FISON 社製 (型式: ポロシメーター 2000) 装置を用いて水銀圧入法により、最大圧力  $100 \text{ MPa}$  で測定し、気孔半径が  $0.0068 \mu\text{m}$  の時の気孔容積を累積気孔容積とした。

(d) 熱伝導率は、 $\phi 10 \times 3 \text{ mm}$  の円板状の試料を用い、真空理工 (株) 製の熱拡散測定装置を用いてレーザーフラッシュ法で熱拡散率を求め、これから算出した。

(e) 熱膨張係数の異方比は、試料の取り方向を  $90^\circ$  変えて (b) の熱膨張係数を測定し、(縦取りと平取りで測定した熱膨張係数) 比として算出した。

【0044】

実施例 1～4 及び比較例 1～6 の試料の物理特性を表 1 に示す。また、炭素質骨材として用いたコークスの室温～ $100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数、黒鉛粉末の真密度についても併せて表 1 に示す。

(f) 骨材コークスの室温～ $100^\circ\text{C}$  における熱膨張係数は  $100^\circ\text{C}$  における長さを測定することによって求めた。

(g) 黒鉛粉末の真密度は n-ブタノール法 (JIS R 7222) によって求めた。

【0045】

【表 1】

10

20

30

40

	コークスの特性		黒鉛粉末の特性		黒鉛成形体の物理特性							黒鉛ルツボ評価項目		備考
	熱膨張係数 (室温~100℃) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	真密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	かさ密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	熱膨張係数 (室温~1000℃) ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	累積気孔容積 ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )	異方比	灰分 (ppm)	黒鉛ルツボ 使用回数 (回)	炭化珪素化が激しい 部分の炭化珪素厚み (mm)				
実施例 1	2.2	2.14	1.81	3.8	75	115	1.05	3.1	141	0.8	—			
実施例 2	3.4	2.10	1.82	4.0	80	112	1.03	2.8	120	0.6	—			
実施例 3	1.7	2.12	1.85	3.4	51	110	1.04	2.4	110	0.4	—			
実施例 4	2.2	2.14	1.83	3.8	90	111	1.05	3.7	75	0.9	—			
比較例 1	2.2	2.14	1.82	3.8	90	80	1.06	3.9	35	1.8	—			
比較例 2	1.4	2.14	1.85	2.9	85	100	1.05	2.9	25	2.0	黒鉛ルツボクラック発生			
比較例 3	3.6	2.14	1.85	4.5	78	100	1.05	3.8	13	2.1	黒鉛ルツボクラック発生			
比較例 4	2.2	2.05	1.85	3.4	69	100	1.04	3.6	20	2.1	—			
比較例 5	2.2	2.14	1.77	3.4	110	100	1.05	3.4	15	3.7	黒鉛ルツボが割れ発生			
比較例 6	2.2	2.14	1.87	3.4	40	95	1.06	4.1	10	2.2	—			

【 0 0 4 6 】

上記実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 6 で製造した黒鉛成形体を 24 インチの黒鉛ルツボ（最も薄い側面部分の肉厚が 20 mm）に加工した。この黒鉛ルツボを誘導加熱炉に収納し、1. 33 Pa（パスカル）の減圧下 2000℃迄昇温し、ジクロロジフルオロメタンガス

を用いて高純度化処理して高純度黒鉛ルツボを得た。なお、予め、実施例 1～4、比較例 1～6 で製造した黒鉛成形体から試験片  $10 \times 10 \times 60$  (mm) を切り出しておき、同時に高純度処理して灰分量の測定に供した。

(h) 灰分量は、灰化法により試料 20 g を正確に測定し、容積 50 cc の白金ルツボ装填し、酸素気流中 (2～3 リットル/分) で、950℃ で恒量になるまで灰化し残った灰分量を測定して求めた。

【0047】

上記 10 個の高純度黒鉛ルツボをシリコン単結晶引き上げ用部品として使用し、使用回数及び炭化珪素化の程度 (黒鉛ルツボの最も炭化珪素化の激しい部分の炭化珪素の厚みを測定した。) を調べた。その結果を併せて表 1 に示す。

【0048】

表 1 からコークスの熱膨張係数と黒鉛粉末の真密度、及び累積気孔容積を制御した高純度黒鉛ルツボを使用すると、比較例の高純度黒鉛ルツボに比べて 1/2 以下に炭化珪素化を低減できるだけでなく、使用回数についても比較例のものに比べて少なくとも 3 倍以上使用できることがわかる。

【0049】

【発明の効果】

本発明ではコークスの熱膨張係数の制御、黒鉛粉末の真密度制御、かつ黒鉛材料の累積気孔容積制御によって炭化珪素化しにくく、仮に炭化珪素化しても深奥部まで炭化珪素化されにくい黒鉛材料を製造することが可能となるだけでなく、黒鉛材料と炭化珪素の熱膨張差に起因する熱応力を緩和できるので割れやクラックを低減させることが可能となる。したがって、本発明に係る黒鉛材料は黒鉛ルツボ以外の用途、例えば黒鉛ヒーター等の一酸化珪素ガスやシリコン蒸気、シリコン融液等と接触しかつ高温に加熱される部分に好適に使用できる。さらに、黒鉛と上記ガス融液等とが反応しにくくなるので、反応によって新たに発生する一酸化珪素ガス等の絶対量が減少する。よって、炉内の他の黒鉛部品が新たに発生した一酸化珪素ガス等と反応して加速度的に炉内黒鉛部品の炭化珪素化が進行するのを防止できるという効果も奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の引き上げ装置の断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 シードチャック
- 2 シリコン種結晶
- 3 シリコン単結晶
- 4 石英ルツボ
- 5 熔融多結晶シリコン
- 6 断熱材
- 7 黒鉛ヒーター
- 8 黒鉛ルツボ
- 9 ロアーリング
- 10 排気口
- 11 インナーシールド
- 12 アッパーリング
- 13 チャンバー
- 14 のぞき窓
- 15 スピルトレー
- 16 上部シールド
- 17 支持棒

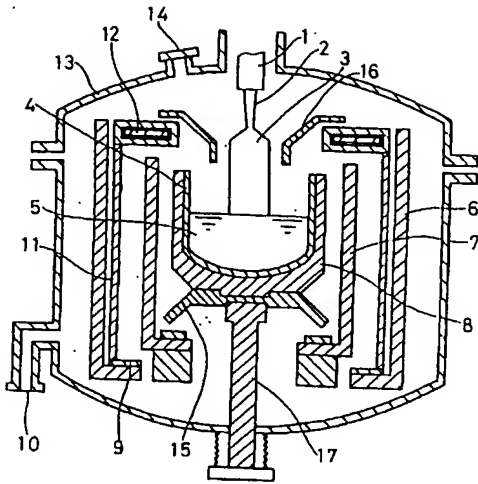
10

20

30

40

【図 1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G132 AA02 AA07 AA09 AA75 BA02 BA28 CA12 GA02 GA03 GA07  
GA18 GA31 GA33 GA36 GA49 GA50  
4G146 AA02 AB05 AC25A AC25B AD36 BA02 BA22 BA24 BA27 BB03  
BB04 BB05 BC04 DA07